

УДК 543.070:541.49

АССОЦИАЦИЯ ПОЛИСУЛЬФОНИЛ-(1,1-ДИМЕТИЛ-3,5-ПИПЕРИДИНИЛ)МЕТИЛЕНГИДРОКСИДА С ФЕНОЛОВЫМ КРАСНЫМ И КРЕЗОЛОВЫМ КРАСНЫМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2010 Т. С. Чмиленко, Е. А. Чеброва, Ф. А. Чмиленко

Методами спектрофотометрии, рефрактометрии, кондуктометрии и турбидиметрии описаны процессы ассоциации и агрегации катионогенного полисульфонил-(1,1-диметил-3,5-пиперидинил)метиленгидроксида и трифенилметановых красителей в водных растворах, изучены химико-аналитические свойства образующихся ассоциатов и агрегатов, определены области их существования в водном растворе.

Ключевые слова: полиэлектролит, краситель, ассоциат, агрегат, кондуктометрия, турбидиметрия.

Полисульфонил-(1,1-диметил-3,5-пиперидинил)метиленгидроксид (ПСПМГ) широко применяется в виде блескообразующей добавки (ЛВ-8490) к щелочным электролитам цинкования, повышая экологический уровень процесса цинкования и обеспечивая дополнительное снижение наводороживания стальной основы [1], что обуславливает необходимость его контроля в технологических растворах, промышленных и сточных водах. Взаимодействие ПСПМГ (рис.1) с ксантоновыми красителями приводит к существенному изменению оптических свойств раствора, что свидетельствует об образовании специфических гидрофобно-гидратированных ассоциатов стехиометрического состава [2,3], изменение спектров поглощения которых обусловлено сольватохромными эффектами [4]. Поведение ассоциатов поликатион–органический реагент (ОР) в растворах аналогично системам интерполиэлектролитных (ИПК) [5] и полиэлектролит (ПЭ)–поверхностно-активное вещество (ПАВ) комплексов [6]. Для изучения межчастичных взаимодействий в системах ИПК и ПЭ–ПАВ используют физико-химические методы исследования: спектрофотометрию [7], рефрактометрию [8], кондуктометрию и турбидиметрию [9,10].

Целью настоящей работы было исследование закономерностей ассоциации полисульфонил-(1,1-диметил-3,5-пиперидинил)метиленгидроксида (ПСПМГ) ($M_r \approx 10.8 \cdot 10^3$) с трифенилметановыми красителями (феноловый красный (ФК), крезоловый красный (КРК), рис. 2)) в водных растворах различными физико-химическими методами, установление областей существования образованных ассоциатов и агрегатов, а также изучение специфических межчастичных взаимодействий, протекающих в системе катионный полиэлектролит – анионный краситель.

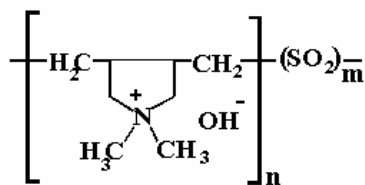


Рис. 1. Структурная формула ПСПМГ ($M_r \approx 10.8 \cdot 10^3$).

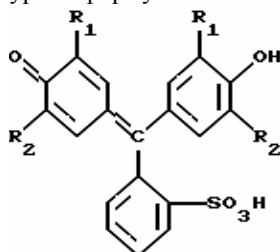


Рис. 2. Трифенилметановые красители, где ФК: $R_1 = R_2 = H$; КРК: $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$

Экспериментальная часть

Полисульфонил-(1,1-диметил-3,5-пиперидинил)метиленгидроксид (ТУ 113.03.27.01–90) $M_r \approx 10.8 \cdot 10^3$ синтезировали согласно методике [11] и очищали путем добавления раствора NaOH

(30%) до прекращения помутнения, декантировали, промывали ацетоном, высушивали. Исходный раствор ПСПМГ ($1.0 \cdot 10^{-3}$ М), готовили растворением 1.08 г препарата в 100 см^3 . Рабочий раствор ПСПМГ ($1.0 \cdot 10^{-4}$ М) готовили разбавлением исходного.

Раствор ФК ($2.7 \cdot 10^{-3}$ М) и КРК ($2.6 \cdot 10^{-3}$ М) готовили растворением точной навески реагента в этаноле (спирт : вода = 1 : 4).

Необходимое значение pH создавали добавлением аммиачно-ацетатного буферного раствора (для ФК, pH=6.95; для КРК, pH=7.45) контролировали на измерительной системе InoLab 740 (точность измерения ± 0.01). Оптическую плотность измеряли на спектрофотометрах PhotoLabSpektral (Германия, точность измерения $\pm 0.001A$) и SPECORD M 40 (Германия, точность измерения $\pm 0.001A$); показатель преломления – автоматическим цифровым рефрактометром с призмой искусственный сапфир RX-5000a (Россия, точность измерения ± 0.00002); мутность – нефелометрическим турбидиметром TN-100 (Россия, точность измерения $\pm 0.1 \text{ NTU}$); электропроводность – измерительной системой InoLab 740 с активными многофункциональными блоками (Германия, точность измерения $\pm 0.5\%$).

Математическая обработка экспериментальных значений в межэкстремальных областях проведена с использованием полинома 2-й степени, найденные коэффициенты корреляции (r) лежат в пределах 0.81-0.99.

Результаты и их обсуждение

Системы краситель – полиэлектролит изучены в области pH (6.95 для ФК и 7.45 для КРК), которое соответствует одновременному существованию однократно- (HR^{1-}) и двукратноионизированных (R^{2-}) форм красителя. Ранее показано, что в водных растворах введение полиэлектролитов смещает депротонизацию трифенилметановых красителей в кислую область с одновременным образованием ассоциата полимер–ОР в соотношении от 1:1 [12] до 1:8 [13].

В системе ФК–ПСПМГ, при увеличении концентрации ОР и постоянной концентрации ПЭ ($C_{\text{ПСПМГ}} = 5.4 \cdot 10^{-5}$ М, pH 6.95) (рис. 3 а) до соотношения ОР : ПЭ = 2 : 1 происходит полный переход моноаниона (HR^{1-}) в дианион (R^{2-} , рис.3а, кривая 1). Максимальное повышение оптической плотности формы R^{2-} соответствует образованию ассоциата $(\text{ПСПМГ})_n \cdot (\text{R}^{2-})_8$ при соотношении ФК: ПСПМГ = 8 : 1 (рис. 4). Аналогичный эффект наблюдается в системе и при увеличении концентрации ПСПМГ при постоянном значении ФК (рис.3 б), максимальное повышение оптической плотности двукратноионизированной формы имеет место при соотношении ФК: ПСПМГ = 7.9 : 1, (рис. 3б, кривая 4).

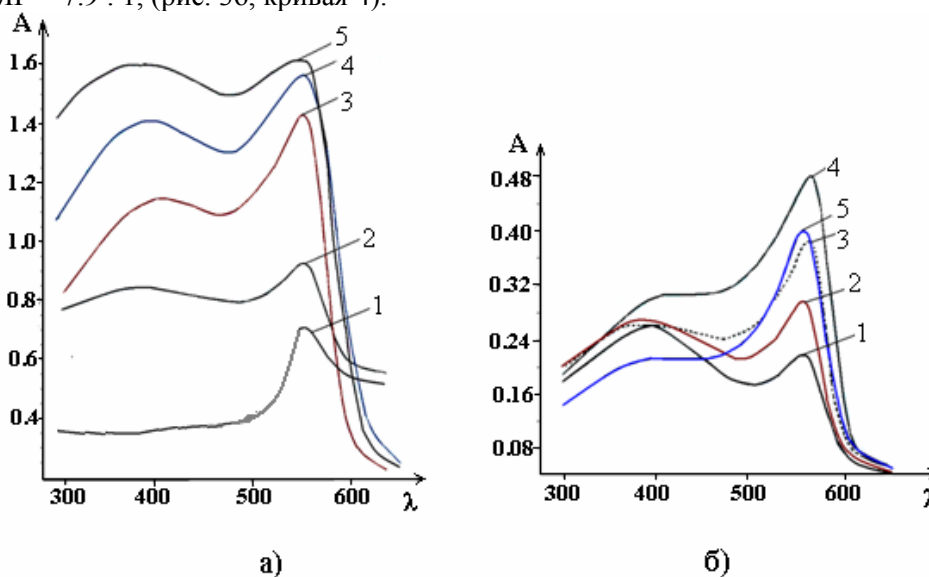


Рис. 3. Спектры поглощения систем ФК–ПСПМГ. а) $C_{\text{ПСПМГ}} = 5.4 \cdot 10^{-5}$ М, кривые 1-5 – $C_{\text{ФК}} = (0.4, 2.0, 4.2, 7.0, 10.1) \cdot 10^{-4}$ М; б) $C_{\text{ФК}} = 4.4 \cdot 10^{-5}$ М, кривые 1-5 – $C_{\text{ПСПМГ}} = (1.0, 2.0, 4.0, 5.6, 7.0) \cdot 10^{-6}$ М; pH = 6.95, l = 1 см.

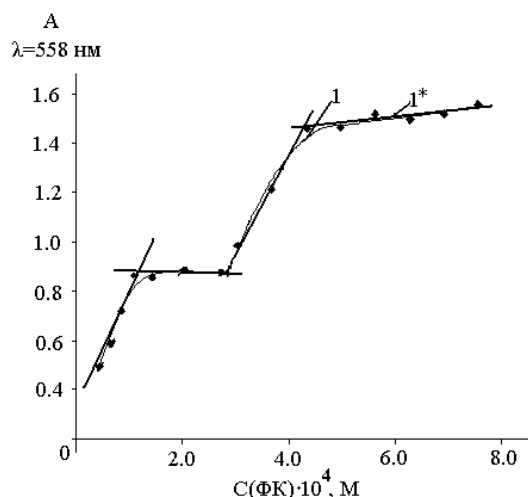


Рис. 4. Зависимость оптической плотности системы ФК–ПСПМГ от концентрации ФК. 1, 1* – экспериментальная и теоретическая кривая, $C(\text{ПСПМГ})=5.4 \cdot 10^{-5} \text{M}$, $\text{pH} = 6.95$, $l = 1 \text{cm}$.

Экстремальный характер зависимости оптической плотности ΔA систем ПСПМГ–ФК, ПСПМГ–КРК наблюдается и далее при повышении концентрации ПСПМГ $(0-1.4) \cdot 10^{-5} \text{M}$: интенсивность полос поглощения увеличивается, проходит через максимум и резко понижается (рис. 5). Наиболее ярко экстремальный характер разностного спектра выражен при соотношении $C(\text{ФК})$ или $C(\text{КРК}):C(\text{ПСПМГ}) \approx 52, 26, 16, 12, 8$ (табл. 1).

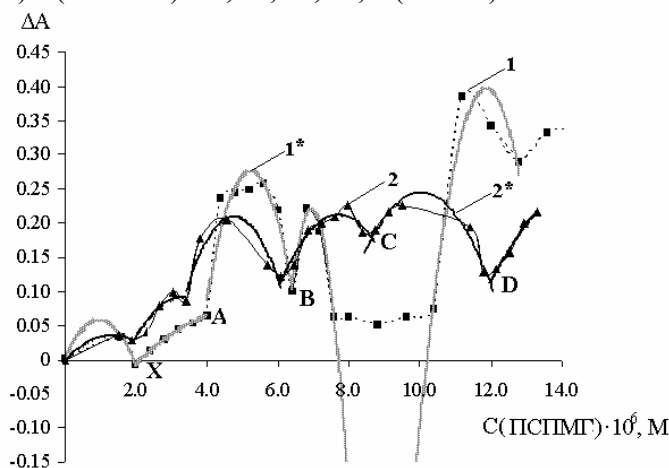


Рис. 5. Зависимость ΔA от $C_{\text{ПСПМГ}} (0-14) \cdot 10^{-6} \text{M}$; 1, 1* – экспериментальная и теоретическая кривая для ФК ($1.08 \cdot 10^{-4} \text{M}$), $\lambda=560 \text{nm}$; 2, 2* – экспериментальная и теоретическая кривая для КРК ($1.04 \cdot 10^{-4} \text{M}$), $\lambda=580 \text{nm}$; аммиачно-ацетатный буферный раствор: $\text{pH}=6.95$ (ФК), $\text{pH}=7.45$ (КРК), $l=1 \text{cm}$.

Таблица 1. Расчет отношения ФК:ПСПМГ, $C(\text{ФК})=1.08 \cdot 10^{-4} \text{M}$, $\text{pH}=6.95$ и КРК:ПСПМГ, $C(\text{КРК})=1.04 \cdot 10^{-4} \text{M}$, $\text{pH}=7.45$.

Экстремальные точки	$C_{\text{ПСПМГ}} \cdot 10^6, \text{M}$	ФК:ПСПМГ	КРК:ПСПМГ	Образующийся ассоциат*
X	2.0	52.0 ± 0.1	52.0 ± 0.2	$(\text{ПСПМГ})_n \cdot (\text{R}^{2-})_8 \cdot (\text{HR}^{1-})_{x \approx 44}$
A	3.6	26.0 ± 0.2	26.0 ± 0.3	$(\text{ПСПМГ})_n \cdot (\text{R}^{2-})_8 \cdot (\text{HR}^{1-})_{x \approx 18}$
B	6.4	16.3 ± 0.2	16.3 ± 0.4	$(\text{ПСПМГ})_n \cdot (\text{R}^{2-})_8 \cdot (\text{HR}^{1-})_{x \approx 8}$
C	8.4	11.8 ± 0.4	11.8 ± 0.5	$(\text{ПСПМГ})_n \cdot (\text{R}^{2-})_8 \cdot (\text{HR}^{1-})_{x \approx 4}$
D	12.4	8.1 ± 0.2	8.1 ± 0.4	$(\text{ПСПМГ})_n \cdot (\text{R}^{2-})_8$

*n – количество звеньев макромолекулы ПСПМГ ($n \approx 52$), «8» – количество двукратноионизированной формы красителя (R^{2-}), ассоциированных на 1 молекуле ПСПМГ; «x» – количество однократноионизированной формы красителя (HR^{1-}), приходящихся на 1 молекулу ПСПМГ.

Таблица 2. Коэффициенты корреляции (r) зависимости ΔA от $C_{\text{ПСММГ}}$, $C(\text{ФК})=1.08 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $\text{pH}=6.95$, $C(\text{КРК})=1.04 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $\text{pH}=7.45$.

Интервал концентраций 10^6 , М	r	
	ФК:ПСММГ	КРК:ПСММГ
0-2.0	0.9999	0.9999
2.0-3.6	0.9991	0.9036
3.6-6.4	0.9013	0.8418
6.4-8.4	0.9875	0.9128
8.4-12.4	0.8965	0.9387

Найденные экстремальные точки ($X-D$) на кривых (рис. 5, кривые 1,2), позволили установить, что при взаимодействии ПСПМГ с анионами красителей ФК и КРК протекает сложный физико-химический процесс образования ассоциата $(\text{ПСММГ})_n \cdot (\text{R}^{2-})_8$ и агрегатов переменного состава $(\text{ПСММГ})_n \cdot (\text{R}^{2-})_8 \cdot (\text{HR}^{1-})_x$ ($x \approx 4, 8, 18, 44$), отличающихся по оптическим характеристикам. Ассоциация происходит через каждые восемь звеньев поликатиона, ее эффективность зависит от соотношения концентраций молекул красителей и полиэлектролита [3].

В результате электростатических взаимодействий на поликатионе $(\text{ПСММГ})_n$ происходит ассоциация противоионов красителя (форма R^{2-}) [12]. Противоионы распределены вдоль цепи с плотностью заряда q :

$$|q| = (l_b/B) - 1$$

где $l_b=0.7$ нм – бьеррумовская длина для воды, B – среднее расстояние между заряженными группами.

Толщина слоя, в котором находятся сконденсированные противоионы, не превышает несколько нм, концентрация формы R^{2-} в таком слое оказывается значительной и важную роль начинают играть эффекты, обусловленные гидрофобными взаимодействиями между радикалами ОР [14]. Полимерная цепь сжимается, среднее расстояние между заряженными группировками на цепи уменьшается, суммарная плотность заряда увеличивается. Образуется первичная матрица $(\text{ПСММГ})_n \cdot (\text{R}^{2-})_8$, конформация макромолекулы ПСПМГ полностью изменяется, создаются условия для агрегации на ней формы HR^{1-} . В области концентраций ПСПМГ (от 2.0 до $12.0 \cdot 10^{-6}$ М) наличие экстремальных точек, возможно, обусловлено формированием на матрице агрегатов нескольких типов. При данном соотношении краситель–ПЭ, за счет лавинообразного процесса агрегации формы HR^{1-} по всей цепи полииона (по Хохлову [15]), концентрация формы HR^{1-} в растворе оказывается недостаточной и восполняется путем смещения равновесия $\text{R}^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HR}^{1-}$, что приводит к резкому снижению концентрации двукратно ионизированной формы и возникновению оптических минимумов на кривой (точки $X-D$, рис. 5).

Аналогичные результаты получены при исследовании зависимости показателя преломления n_d^{20} от концентрации ПСПМГ ($C_{\text{ПСММГ}}=(0-15) \cdot 10^{-6}$ М) для систем ПСПМГ–ФК и ПСПМГ–КРК (рис. 6). Экстремальные точки лежат в тех же областях соотношений ПСПМГ–органический реагент, что и при спектрофотометрических исследованиях (рис. 5).

Сингулярные точки ($X-D$, рис. 6) на кривой зависимости n_d^{20} от $C_{\text{ПСММГ}}$ обусловлены образованием ассоциатов, их положение точно соответствует составу соединений компонентов [16]. Коэффициенты корреляции (r) зависимости n_d^{20} от концентрации ПСПМГ ($0-15 \cdot 10^{-6}$) М для систем ПСПМГ–ФК и ПСПМГ–КРК приведены в табл.3.

На рис. 5 представлены кривые турбидиметрической регистрации изменений свойств системы ПСПМГ–ФК и ПСПМГ–КРК при измерении концентрации ПСПМГ. Результаты турбидиметрического исследования показывают также экстремальную зависимость мутности (τ , NTU) растворов от концентрации поликатиона (точки $X-D$), коэффициенты корреляции приведены в табл. 3. Экстремальные точки (рис. 7) обусловлены понижением дисперсности в системе и образованием агрегированных частиц, которые отличаются от исходных по размеру и плотности [17]. В точках $X-D$ агрегирование на первичной матрице завершается, так как образуется наиболее компактная структура, имеющая наибольшую плотность, интенсивность рассеянного света меньше первичного значения. При увеличении концентрации формы HR^{1-} красителя в растворе происходит надстраивание нового слоя, размер макромолекулярного клубка увеличивается, частица разрыхляется, структурирование раствора нарушается, что приводит к увеличению мутности.

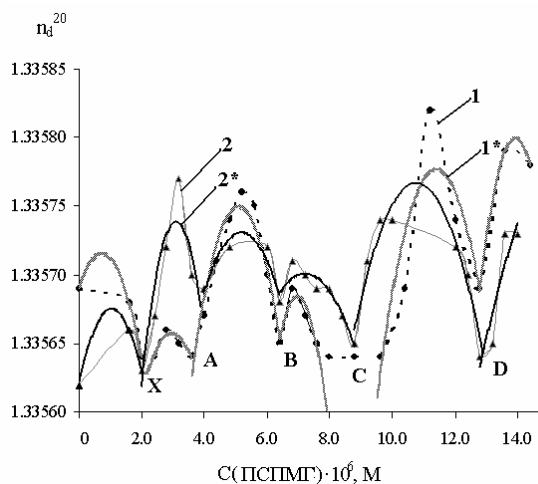


Рис. 6. Зависимость показателя преломления n_d^{20} от $C_{\text{ПСПМГ}}$ ($0-15 \cdot 10^{-6}$ М; 1, 2 (1*,2*) – экспериментальные (теоретические) кривые для ФК ($1.08 \cdot 10^{-4}$ М) и КРК ($1.04 \cdot 10^{-4}$ М) соответственно; аммиачно-ацетатный буферный раствор: рН=6.95 (ФК), рН=7.45 (КРК).

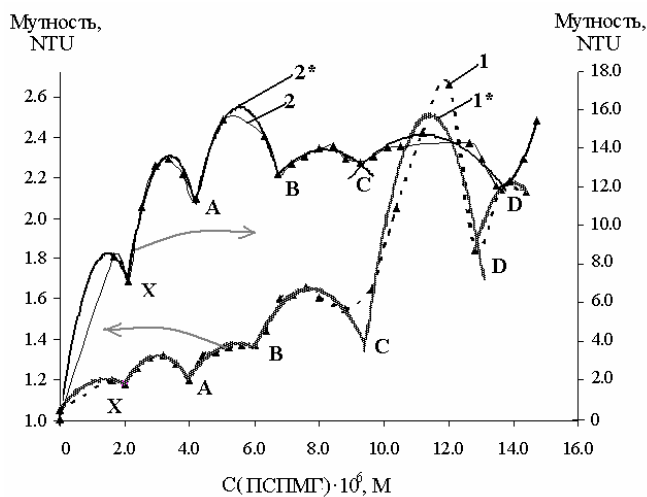


Рис. 7. Зависимость мутности (τ , NTU) от концентрации ПСПМГ ($0-15 \cdot 10^{-6}$ М; 1, 2 (1*,2*) – экспериментальные (теоретические) кривые для ФК ($1.08 \cdot 10^{-4}$ М) и КРК ($1.04 \cdot 10^{-4}$ М) соответственно; аммиачно-ацетатный буферный раствор: рН=6.95 (ФК), рН=7.45 (КРК).

Таблица 3. Коэффициенты корреляции (r) зависимости n_d^{20} , τ и χ для систем ПСПМГ–ФК и ПСПМГ–КРК от концентрации ПСПМГ ($0-15.0 \cdot 10^{-6}$ М

Интервал концентраций 10^6 , М	r					
	Зависимость τ от $C_{\text{ПСПМГ}}$		Зависимость n_d^{20} от $C_{\text{ПСПМГ}}$		Зависимость χ от $C_{\text{ПСПМГ}}$	
	ПСПМГ–ФК	ПСПМГ–КРК	ПСПМГ–ФК	ПСПМГ–КРК	ПСПМГ–ФК	ПСПМГ–КРК
0-2.0	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
2.0-3.6	0.9969	0.9867	0.9969	0.8319	0.9286	0.9270
3.6-6.4	0.9340	0.9995	0.9340	0.8697	0.8896	0.9997
6.4-8.4	0.9401	0.9037	0.9401	0.8815	0.9202	0.8977
8.4-12.4	0.8309	0.8148	0.8309	0.9081	0.9174	0.9460
12.4-14.0	0.9884	0.9999	0.7698	0.8454	0.9999	0.9999

Экстремальный характер (точки X–D) концентрационной зависимости электропроводности (χ , мС/см) в системах ПСПМГ–ФК и ПСПМГ–КРК (рис. 8) также подтверждает образование межмолекулярного ассоциата. Экспериментальные результаты объясняются в свете существующих представлений о конформации сильно заряженного полиэлектролита [18], коэффициенты корреляции систем (табл.3).

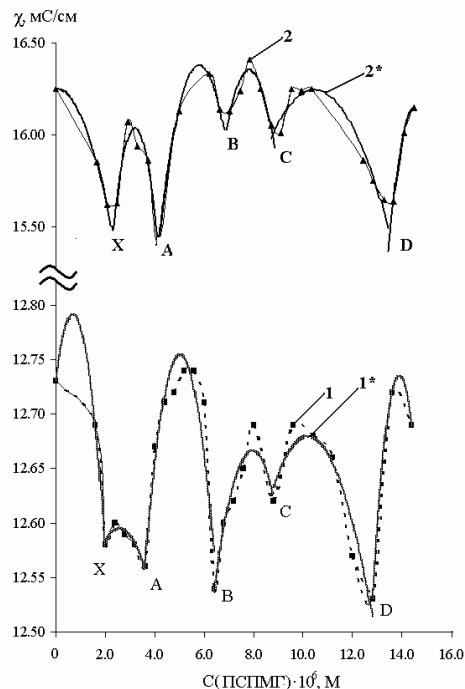


Рис. 8. Зависимость χ (мС/см) от концентрации ПСПМГ ($0-15 \cdot 10^{-6}$ М); 1, 2 (1*,2*)– экспериментальные (теоретические) кривые для ФК ($1.08 \cdot 10^{-4}$ М) и КРК ($1.04 \cdot 10^{-4}$ М) соответственно; аммиачно-ацетатный буферный раствор: рН=6.95 (ФК), рН=7.45 (КРК).

Выводы

Физико-химическими методами установлены аналогичные закономерности ассоциации полисульфонил-(1,1-диметил-3,5-пиперидинил)метилгидроксида ($M_r \approx 10.8 \cdot 10^3$) с феноловым красным и крезоловым красным в водных растворах. С помощью спектрофотометрического, рефрактометрического, турбидиметрического и кондуктометрического методов анализа установлены условия образования и составы ионных ассоциатов $(\text{ПСПМГ})_n \cdot (\text{R}^{2-})_8$ и агрегатов $(\text{ПСПМГ})_n \cdot (\text{R}^{2-})_8 \cdot (\text{HR}^{1-})_x$ ($x \approx 4, 8, 18, 44$). Неоднозначность спектральных характеристик, отсутствие линейной зависимости, приводит к необходимости создания принципиально нового подхода количественного определения полиэлектролитов с анионными красителями в водном растворе.

Литература

1. Лошкарев Ю.М., Коваленко В.С. Электролитическое цинкование. – Днепропетровск: Изд. ДНУ, 1994. – 224 с.
2. Фальковская А. Л., Свердлова Н. Д., Дедков Ю. М. Влияние ассоциации азосоединений на результаты потенциометрического определения меди (II) в технологических растворах // Журн.аналит.химии. – 2007. – Т.62. – № 4. – С. 423–428.
3. Чмиленко Ф.А., Швец С.В., Жук Л.П. Исследование влияния полисульфонилпиперидинилметилгидроксида на азокрасители группы тропеолинов // Вісник ДДУ. Сер. Хімія. – 1998. – №3. – С.78–81.
4. Иванов В.М., Мамедова А.М. Влияние ПАВ на кислотно-основные и цветометрические характеристики пирогаллолового красного и бромпирогаллолового красного // Вестн. Моск. ун-та. – 2002. – Т. 43. – №5. – С.291–296.

5. Кабанов В.А. Физико-химические основы и перспективы применения растворимых интерполиэлектролитных комплексов // Высокомолекулярные соединения. – 1994. – Т. 36. – №2. – С. 183–197.
6. Изумрудов В.А., Коробко Т.А. Конкурентные реакции в водно-спиртовых растворах интерполиэлектролитного комплекса и анионного поверхностно-активного вещества // Вест. Моск. ун-та. – 1997. – Т. 38. – №3. – С.188–191.
7. Чмиленко Ф.А., Чмиленко Т.С., Коробова И.В., Жук Л.П., Губрий Н.В. Спектрофотометрическое определение ванадия со стильбазо в присутствии полимерного ПАВ // Вісник ДДУ. Сер. Хімія. – 1998. – №3. – С. 67–70.
8. Ищенко А.А., Шаповалов С.А. Разнородная ассоциация ионов красителей // Журнал прикладной спектроскопии. – 2004. – № 71. - С. 557–580.
9. Кулагина Е.М., Потапова М.В., Курмаева А.И., и др. Образование комплекса полиамфолит - катионный ПАВ // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2001. – № 4. – Ч.1. – С. 31–34.
10. Вережников В.Н., Минькова Т.В., Пояркова Т.Н. Синтез полимеров на основе N, N – диметиламиноэтилметакрилата и их флокулирующая способность // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2005. – Т. 7. – № 4. – С. 424–429.
11. А.с. 1750197 СССР. Водорастворимый полимер в качестве добавки к щелочному электролиту для повышения пластичности цинковых покрытий и способ его получения / Т.С. Чмиленко, Ю.М.Лошкарев, А.А.Гапонов, Ф.А. Чмиленко (СССР). – № 4797648/05; Заявл. 15.12.89; Оpubл. 22.03.92, Бюл. № 1. – 6 с.
12. Чмиленко Ф. А., Жук Л. П., Чмиленко Т. С. Определение содержания полисульфонов в промышленных объектах // Вопр. хим. и хим. технологии. – 2001. – № 4. – С.15–17.
13. Чмиленко Т.С., Терещенко О.В., Чмиленко Ф.А. Образование ассоциата бромкрезоловый пурпурный – катионное ПАВ // Вісн. Дніпропетр. держ. ун-ту. Хімія – 2006. – № 6. – С. 75–79.
14. Е.А. Бектуров, С. Кудайбергенов, Р.Э. Хамзимулина. Катионные полимеры. Алма-Ата: Наука. – 1986. – 160 с.
15. Хохлов А.Р., Дормидонтова Е.Е. Самоорганизация в ионсодержащих полимерах // Успехи физ. наук. – 1997. – Т. 167. - № 2. – С. 113–128.
16. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы в химии. – Ленинград: Химия, 1983. – 352 с.
17. Шабанова Н.А., Тулаева Ю.В. Изменения мутности гидрозолей кремнезема при их дестабилизации // Электр. журн. Исследовано в России. – 2000. – №9. – С. 133-143. <http://zhurnal.apc.relam.ru/articles/1998/009.pdf>
18. Чмиленко Т.С., Галимбиевская Е.А., Чмиленко Ф.А. Образование бромфеноловым красным ионных ассоциатов и их взаимодействие с полигексаметиленгуанидином в водных растворах // Методы и объекты химического анализа. – 2010. – Т.5. – № 1. – С. 19–29.

Поступила в редакцию 12 августа 2010 г.

Т. С. Чмиленко, К. О. Чеброва, Ф. О. Чмиленко. Асоціація полісульфоніл-(1,1-диметил-3,5-піперидиніл)метилен гідроксиду з феноловим червоним та крезоловим червоним у водних розчинах.

Методами спектрофотометрії, рефрактометрії, кондуктометрії та турбідиметрії описані процеси асоціації та агрегації катіоногенного полісульфоніл-(1,1-диметил-3,5-піперидиніл)метилен гідроксиду та трифенілметанових барвників у водних розчинах, вивчені хіміко-аналітичні властивості утворених асоціатів та агрегатів, визначені області їх існування у водному розчині.

Ключові слова: поліелектроліт, барвник, асоціат, агрегат, кондуктометрія, турбідиметрія.

T. S. Chmilenko, E. A. Chebrova, F. A. Chmilenko. Association of polysulfone-(1,1-dimethyl-3,5-piperidine) methylen hydroxide with phenol red and cresol red in water solutions.

Processes of association and aggregation of cationic polyelectrolyte polysulfone-(1,1-dimethyl-3,5-piperidine) methylen hydroxide and threephenylmethane dyes in water solutions are studied by refractometry, conductivity, turbidimetry and spectrophotometric method. Chemical-analytical properties of the resulting associates and units are studied; areas of existence in water solution are identified.

Key words: polyelectrolyte, dye, associate, aggregate, conductometry, turbidimetry.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 932. Chemical Series. Issue 19(42).